

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 2/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96120999.2

[43]公开日 1998 年 6 月 17 日

[11] 公开号 CN 1184797A

[22]申请日 96.12.11

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 何奕工 李 奋 闵恩泽

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 异构烷烃与烯烃的烷基化方法

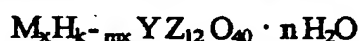
[57]摘要

一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法,是在超临界反应条件下将异构烷烃和烯烃与一种通式为 $M_xH_{k-mx}YZ_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 的催化剂接触,其中 M 选自碱金属、铵、碱土金属和 III A 族金属离子中的一种, Y 选自磷、硅、锗、砷原子中的一种、Z 选自钨、钼原子中的一种或两种, k 为 3 或 4, m 为 M 离子的价态, x 是大于零至 4.0 之间的数且 $0 < mx < 4$, n 为 0~10 的正整数。该方法具有烯烃转化率高和催化剂活性稳定性好的优点。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1.一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法,包括在反应温度不低于反应原料中异构烷烃的临界温度和反应压力不低于反应原料中异构烷烃临界压力的条件下,将含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与一种催化剂接触,其特征在于该催化剂具有如下通式:



其中M选自碱金属离子、铵离子、碱土金属离子和ⅢA族金属离子中的一种, Y选自磷原子、硅原子、锗原子和砷原子中的一种; Z选自钨原子、钼原子中的一种或两种, k为3或4, m为M金属离子的价态, x是大于零至4.0之间的任意数, 并应满足 $0 < mx < 4$; n为0~10的正整数。

2.根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述催化剂通式中的M选自钾离子、铯离子、钠离子或铵离子。

3.根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述催化剂通式中的Y选自磷原子或硅原子。

4.根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述催化剂通式中的M选自钾离子或铯离子; Y选自磷原子或硅原子。

5.根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述异构烷烃指C₄~C₆的异构烷烃, 烯烃指C₃~C₆的单键烯烃。

6.根据权利要求5所述方法, 其特征在于所述异构烷烃指异丁烷, 烯烃选自丙烯、丁烯或其混合物。

7.根据权利要求1所述方法, 其特征在于该方法的工艺条件为反应温度为135~400℃, 反应压力为36~110大气压, 异构烷烃与烯烃的摩尔比为2.0~100, 反应原料重量空速0.1~20小时⁻¹。

8.根据权利要求7所述方法, 其特征在于所述反应温度为135~250℃, 反应压力为36~90大气压, 异构烷烃与烯烃的摩尔比为10~90, 反应原料重量空速0.5~8小时⁻¹。

9.根据权利要求1至8中任一项所述方法, 其特征在于所述催化剂通式中的x是1.0~4.0之间的任意数且满足 $1 < mx < 4$ 。

10.根据权利要求9所述方法, 其特征在于所述x为2.0~4.0的任意数且满足 $2 < mx < 4$ 。

说明书

异构烷烃与烯烃的烷基化方法

本发明是关于饱和烃与不饱和烃的加成方法，更具体地说是关于异构烷烃与烯烃的烷基化方法。

众所周知，在工业上以浓硫酸或氢氟酸为催化剂，将异构烷烃，特别是具有较低分子量的异构烷烃与烯烃，特别是具有较低分子量的烯烃进行烷基化反应可制备具有较高分子量的烷烃，特别是可制备具有较高辛烷值的汽油调和组分，但由于浓硫酸和氢氟酸具有对设备强烈的腐蚀性并存在严重的环境污染等问题，采用固体酸催化剂取代硫酸和氢氟酸成为一种必然趋势并已经成为该领域的一个重大研究课题。

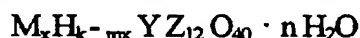
近年来，用于上述烷基化反应的各种新型催化剂已有很多报导如 US3, 549, 557、US 3, 644, 565、US 3, 647, 916、US 3, 917, 738、US 4, 384, 161 公开的以分子筛为活性组元的分子筛催化剂；JP 01, 245, 853、US 3, 962, 133、US 4, 116, 880、GB 1, 432, 720、GB 1, 389, 237 公开的 SO_4^{2-} 促进的超强酸催化剂；EP 0, 433, 954、US 3, 678, 120、US 3, 852, 371、WO 94/24075、US 3, 855, 342 公开的液体超强酸或负载型 Lewis 酸催化剂等，上述分子筛催化剂和固体超强酸催化剂在通常的烷基化反应条件下失活速度很快，在几小时，甚至几十分钟烯烃转化率就从 100% 降低到很低的水平，且烷基化反应产物的组成也不理想，而液体超强酸或负载型 Lewis 酸催化剂存在卤化物流失的问题且并未解决对设备的腐蚀问题。

WO 94/03415 公开了一种烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括于烷基化条件下，在一种结晶微孔材料存在下，将一种含烯烃原料与一种含异构烷烃的原料接触，烷基化反应条件包括温度在所述原料主要组分的临界温度或临界温度以上，压力在所述原料主要组分的临界压力或临界压力以上。所述结晶微孔材料包括各种沸石和层状材料，所述沸石包括 ZSM 系列沸石、offretite 沸石、MCM 沸石、丝光沸石、REY 沸石等，所述层状材料包括层状硅酸盐、层状粘土等。如以 MCM 系列沸石为催化剂时，采用该方法可提高丁烯的转化率并提高了催化剂的活性稳定性，但采用该方法烯烃转化率仍然较低，丁烯转化率只有 86.3~99.4 重%。

CN 1, 125, 640A 公开了一种异丁烷与丁烯烷基化方法, 该方法采用磷钨、磷钼、硅钨、硅钼杂多酸的碱金属或铵盐为催化剂, 碱金属和铵离子的变动范围(克分子)为磷系列0.5~3.0, 硅系列0.5~4.0, 烷基化反应的温度为30℃, 烷烯比为15:1。按照其实例记载, 在间歇式反应器中进行烷基化反应, 烷基化油收率较低, 以烯烃计(重量)最高只能达到1.854, 且随反应次数增加, 催化剂活性迅速下降, 即催化剂活性稳定性较低, 如根据其实例1的记载, 以 $C_{25}H_{53}PW_{12}$ 为催化剂, 在反应器中加入烯烃0.4378克和烷烯比为15的烷烃, 于30℃反应2小时, 得烷基化油0.8118克, 油收率为1.854, 催化剂分离后100℃烘干2小时后再次于同样条件下使用, 油收率降为1.384。

本发明的目的是在现有技术基础上, 提供一种烯烃转化率高且催化剂活性稳定性较高的异构烷烃与烯烃的烷基化方法。

本发明提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法包括在反应温度不低于反应原料中异构烷烃的临界温度和反应压力不低于反应原料中异构烷烃的临界压力的条件下, 将含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与一种催化剂接触, 其关键在于该催化剂具有如下通式:



其中M选自碱金属离子、铵离子、碱土金属离子、IIIA族金属离子中的一种; Y选自磷原子、硅原子、锆原子和砷原子中的一种; Z选自钨原子、钼原子中的一种或两种; k等于3或4, m为M离子的价态, x是大于零至4.0之间的任意数, 并应满足 $0 < mx \leq 4$; n为0~10的正整数。

按照本发明提供的方法, 所述催化剂中的M可选自碱金属离子、铵离子、碱土金属离子、IIIA族金属离子中的一种, 优选碱金属离子, 铵离子中的一种, 所述碱金属离子指锂、钠、钾、铷或铯离子, 所述碱金属离子指铍、镁、钙、锶或钡离子, 所述IIIA族金属离子指铝离子、镓离子、铟离子、铊离子, 所述催化剂中M离子更为优选钾离子、铯离子、钠离子或铵离子。

所述催化剂通式中的Y选自磷原子、硅原子、锆原子、砷原子中的一种, 优选磷原子或硅原子。

所述催化剂通式中的x是大于零至4.0之间的任意数, 优选1.0~4.0之间的任意数且满足 $1 < mx < 4$, 更为优选2.0~4.0的任意数, 且满足 $2 < mx < 4$ 。

所述含异构烷烃的反应原料可以是纯的异构烷烃,也可以含有其它不影响烷基化反应的其它组分,异构烷烃在反应原料中的浓度可在很大范围内变动,异构烷烃理论上可包括C₄以上的各种异构烷烃,考虑到工业上的需要该异构烷烃优选C₄~C₆异构烷烃中的一种或几种,如异丁烷、2-甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基戊烷等,其中更为优选异丁烷。含烯烃的反应原料可以是纯烯烃,也可以含有其它不影响烷基化反应的组分,烯烃在反应原料中的浓度可在很大范围内变动,烯烃理论上可包括C₃以上的各种单烯,考虑到工业上的需要该烯烃优选C₃~C₆单烯中的一种或几种,对所述烯烃中双键的位置没有要求,如丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、各种己烯等,其中更为优选丙烯、丁烯或其混合物。

本发明提供方法的反应温度应不低于反应原料中异构烷烃的临界温度,优选135~400℃,更为优选135~250℃;反应压力应不低于反应原料中异构烷烃的临界压力,优选36~110℃大气压,更为优选36~90大气压。

本发明提供方法中异构烷烃与烯烃的摩尔比可以是2.0~100,优选10~90。反应原料的重量空速(WHSV)可以是0.1~20小时⁻¹,优选0.5~8小时⁻¹。

异构烷烃与烯烃的烷基化反应可在各种反应器中进行,如固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床反应器、液化床反应器或三相泥浆床反应器等。

本发明提供的方法所用催化剂M_xH_{3-_{mx}}Y Z₁₂O₄₀·nH₂O可按如下方法制备:

(1)称取预定量的含磷、硅、锆或锗和钨和/或钼的杂多酸配成定量的水溶液A。

(2)称取预定量的碱金属、铵、碱土金属离子或IIIA族金属的水溶性盐配成定量的水溶液B。

(3)在强烈搅拌下将溶液B缓慢滴加到溶液A中,加完后继续搅拌10~60分钟,过滤并洗涤得到的沉淀,在30~100℃烘干,即得本发明提供的方法所用催化剂。

和现有用固体酸作催化剂的异构烷烃与烯烃烷基化方法相比,本发明提供的方法具有烯烃转化率高和催化剂活性稳定性好的优点,例如,按本发明

提供的方法，在反应温度136℃、反应压力50大气压、反应原料重量空速2.45小时⁻¹、烷烯摩尔比47.0的反应条件下，以C₂₅H₀₅PW₁₂O₄₀为催化剂将异丁烷与丁烯进行烷基化反应，丁烯(C₄⁻)的转化率可达100重%，反应运行60小时未见下降，反应产物组成与用硫酸法时接近，C₅以上烷烃收率达1.99~2.01（克/克已转化的丁烯），接近于2.03（克/克已转化丁烯）的理论值，丁烯的转化率及C₅以上烷烃收率明显高于WO 94/03415和CN 1125640A公开的方法；而在临界温度和压力以下（120℃，30大气压）采用同样的催化剂及反应原料，在相近的条件下进行异丁烷与丁烯烷基化反应时，运转40小时后丁烯转化率快速下降，催化剂快速失活（如图1所示）。此外本发明提供的方法还具有不腐蚀设备，不污染环境的优点。

图1是C₂₅H₀₅PW₁₂O₄₀为催化剂时，采用本发明提供的方法和低于临界反应条件下异丁烷与丁烯进行烷基化反应丁烯转化率随时间的变化图。

下面的实施例将对本发明做进一步说明，但并不因此而限制本发明。

实例中烷基化反应所用异构烷烃和烯烃原料的组成列于表1中。

表1

含异丁烷的反应原料		含丁烯的反应原料	
组分	含量，重%	组分	含量，重%
丙烷	1.82	正、异构丁烯	2.92
异丁烷	94.85	正丁烷	11.62
正丁烷	2.21	顺式2-丁烯	57.70
丁烯	1.12	反式2-丁烯	27.76

对比例1

以浓硫酸为催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取73.3克95重%硫酸（分析纯，北京李遂化工厂出品）加入高压釜式反应器中，在反应温度10℃，反应压力7.0 MPa和强烈搅拌下加入18.0克含异丁烷的反应原料和3.48克含丁烯的反应原料，反应2小时，用SP-3420气相色谱仪分析反应釜中的气相组成，色谱柱为OV-01毛细管交联柱，用HP-5890气相色谱

仪分析液相组成, 色谱柱为OV-01毛细管柱, 反应原料的组成列于表1中, 反应条件和反应结果列于表3中。

实例1

按本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

将22.81克磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$, 分析纯, 北京新华化学试剂厂出品)和2.85克 Cs_2CO_3 (分析纯, 北通化工厂出品)分别加水配成0.35和0.87摩尔/升的溶液, 在强烈搅拌下将 Cs_2CO_3 溶液缓慢滴加到磷钨酸溶液中, 反应按式(1)进行(这里M为Cs, $x=2.5$)。



Cs_2CO_3 溶液滴加完毕后, 继续搅拌30分钟, 过滤得到的白色沉淀, 用20倍蒸馏水洗涤, 于50℃干燥24小时, 即得 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 。将制备好的 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 磨细, 在压片机上压片成型, 然后破碎, 筛取20~40目的颗粒, 即得本发明提供的方法所用催化剂。

称取10.0克 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (干基)装入25毫升固定床反应器中, 通入氮气流, 升温、升压到所需温度和压力, 并保持16小时, 用两台精密计量泵(美国Eldex Lab., Inc.公司出品)分别按预定量泵入含异丁烷和丁烯的反应原料, 用SP-3420气相色谱仪定时分析反应尾气, 并定时取出液体产物用HP-5890气相色谱仪分析其组成, 反应原料组成同表1, 表2给出了反应原料中 C_4 烃类的临界温度和临界压力(摘自CRC Handbook of Chemistry and physics, Editor, R.C.Weast and D.R. Lide, 1990), 反应条件及反应结果列于表3中。图1中1(▲所示直线)则示出了 C_4^- 转化率随时间的变化图。

表3的结果说明, 本发明提供方法的丁烯转化率及产品分布接近工业上广泛采用的硫酸法, C_5^+ 收率可达2.00克/克已转化的 C_4^- 接近2.03克/克已转化的 C_4^- 的理论值, 且本发明提供的方法不存在对设备腐蚀和环境污染的问题。

表2

C ₄ 烃类	临界温度℃	临界压力, 大气压
异丁烷	135.0	35.9
正丁烷	152.0	37.5
1- 丁烯	146.4	39.7
反式2- 丁烯	160.0	40.5
顺式2- 丁烯	155.0	41.5
异丁烯	144.7	40.7

表3

催化剂	C ₃₂ H ₆₅ PW ₁₂ O ₄₀							95% 硫酸
反应温度, °C	136.0							10.0
反应压力, 大气压	50.0							7.0
烷烯摩尔比	47.0							6.0
重量空速, 小时 ⁻¹	2.45							-
反应时间, 小时	6	10	24	32	48	52	60	2
C ₄ ⁻ 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 收率 克/ 克已转化的 C ₄ ⁻	2.00	1.99	2.02	1.97	1.99	1.97	1.98	2.00
C ₅ ⁺ 产品分布, 重%								
C ₅	3.17		1.67		1.72		1.80	0.20
C ₆	0.93		0.61		0.82		0.92	1.10
C ₇	1.86		1.52		2.36		2.87	2.80
C ₈	63.94		64.10		65.40		63.61	63.87
C ₉ ⁺	30.10		32.10		29.70		30.80	31.40
C ₈ ⁻	0.00		0.00		0.00		0.00	0.00
TMP/DMH ⁺	2.2		2.0		2.2		2.1	2.6

*TMP/DMH 为三甲基戊烷与二甲基己烷的摩尔比(下同)

对比例2

本对比例说明本发明提供的方法优于现有技术

在异构烷烃临界温度和压力以下的反应条件进行异丁烷与丁烯的烷基化反应, 催化剂及其用量、反应原料、反应装置同实例1, 只是反应条件为反应温度120℃, 反应压力30.0大气压, 烷烯摩尔比45.5, 重量空速2.35小时⁻¹, 反应条件及反应结果示于表4中, 丁烯转化率随反应时间的变化如图1中2(△所示曲线)所示。

图1的结果表明, 采用本发明提供的方法, 丁烯转化率可达100重%, 且反应运行60小时丁烯转化率未见下降, 而在低于异丁烷临界温度和压力的条件下进行同样的反应, 运行40小时后丁烯转化率快速下降, 催化剂快速失活。

从表4的结果可以看出在异丁烷临界温度和压力以下进行的异丁烷和丁烯的烷基化反应, 运行40小时后, C₅⁺收率从2.00克/克左右下降到1.41克/克, 这说明此时有大量烯烃叠合反应发生, 同表3的结果进行比较说明, 本发明提供的方法优于现有技术。

表4

催化剂	$C_{52.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$						
反应温度, $^{\circ}C$	120 $^{\circ}C$						
反应压力, 大气压	30.0						
烷烯摩尔比	45.5						
重量空速, 小时 $^{-1}$	2.35						
反应时间, 小时	4	8	24	40	48	50	52
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	87.8	81.2	72.4
C_5^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	2.00	1.97	1.96	1.97	1.84	1.70	1.41
C_5^+ 产品分布, 重%							
C_5	0.52		1.02		0.39		0.42
C_6	0.75		2.47		0.72		0.89
C_7	2.03		2.20		1.74		2.01
C_8	63.30		62.11		58.30		49.80
C_9^+	33.40		32.20		31.96		36.40
C_8^-	0.00		0.00		6.89		10.48
TMP/DMH	2.1		1.9		1.7		1.4

实例2

按本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

反应装置、反应原料、催化剂及其用量同实例1, 只是反应条件不同, 反应的起始温度和压力分别是 136.0 $^{\circ}C$ 和 50 大气压、反应 10 小时后保持温度不变

提高反应压力至80大气压，继续反应至32小时，降低反应压力到50大气压，同时将反应温度提高至200℃，继续反应至48小时，然后降低反应温度至136℃。反应的其他条件和反应结果列于表5中。

表5的结果表明，本发明提供的方法可在高于异构烷烃临界温度和压力的条件进行，其反应温度和压力可在较大范围变动。

表5

催化剂	$C_{25}H_{45}PW_{12}O_{40}$			
反应温度, °C	136.0	136.0	200.0	136.0
反应压力, 大气压	50	80	50	50
烷烯摩尔比	47.0	47.0	47.0	47.0
重量空速, 小时 ⁻¹	2.45	2.45	2.45	2.45
反应时间, 小时	10	32	48	65
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	2.01	2.00	2.02	1.99
C_5^+ 产品分布, 重%				
C_5	1.78	2.14	1.89	1.84
C_6	0.75	0.82	0.91	0.87
C_7	1.64	1.83	2.05	2.14
C_8	65.74	67.41	64.83	66.28
C_9^+	30.09	27.80	30.32	28.87
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00
TMP/DMH	2.2	2.1	2.2	2.1

实例3

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

反应装置、反应原料、催化剂及其用量同实例1，只是反应条件不同，起始烷烯摩尔比为47.0，起始重量空速为2.45小时⁻¹，反应进行到24小时后降低空速至1.05小时⁻¹，反应进行至32小时后提高空速至6.15小时⁻¹，反应进行至40小时后同时降低空速至2.45小时⁻¹并降低烷烯摩尔比至21.5，反应进行至48小时⁻¹以后维持空速不变提高烷烯摩尔比至85.0，反应56小时后降低烷烯摩尔比至47.0，反应条件及反应结果列于表6中。

表6的结果表明，本发明提供方法的烷烯摩尔比和反应原料的重量空速可在较大范围内变动。

表6

催化剂	C _{32.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀					
反应温度, °C	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0
反应压力, 大气压	50	50	50	50	50	50
烷烯摩尔比	47.0	47.0	47.0	21.5	85.0	47.0
重量空速, 小时 ⁻¹	2.45	1.05	6.15	2.45	2.45	2.45
反应时间, 小时	24	32	40	48	56	75
C ₄ ⁻ 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 收率 克/克已转化的C ₄ ⁻	2.02	2.00	2.01	1.99	2.00	2.00
C ₅ ⁺ 产品分布, 重%						
C ₅	1.75	2.11	1.52	1.67	2.35	1.65
C ₆	0.84	1.42	0.65	0.79	1.52	0.92
C ₇	1.72	2.32	1.64	1.84	2.67	1.94
C ₈	66.21	68.94	62.59	64.15	68.41	65.83
C ₉ ⁺	29.48	25.21	33.60	31.55	25.06	29.66
C ₈ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TMP/DMH	2.0	2.3	2.0	2.1	2.4	2.2

实例4

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取91.23克磷钨酸(同实例1)和5.80克 K_2CO_3 (分析纯, 天津四通化工厂出品)分别加水80毫升和70毫升配成两种溶液, 在强烈搅拌下将 K_2CO_3 溶液缓慢滴加到磷钨酸溶液中, 反应按式(I)进行(这里M为K, $x=3.0$), K_2CO_3 溶液滴加完毕后继续搅拌30分钟, 过滤并用20倍蒸馏水洗涤沉淀, 于50℃干燥24小时, 得到的产物为 $K_3PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$, 将制备好的 $K_3PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$ 磨细, 压片成型, 然后破碎, 筛取20~40目的颗粒即得本发明提供的方法所用催化剂。

采用10.0克 $K_3PW_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$ (干基)为催化剂, 用与实例1相同的反应装置、反应原料, 在反应温度136.0℃、反应压力50.0大气压、烷烯摩尔比47.1和重量空速2.44小时⁻¹的条件下进行异丁烷与丁烯的烷基反应, 反应条件及反应结果列于表7中。

表7

催化剂	$K_{3.0}PW_{12}O_{40}$						
反应温度, $^{\circ}C$	136.0						
反应压力, 大气压	50.0						
烷烯摩尔比	47.1						
重量空速, $小时^{-1}$	2.44						
反应时间, 小时	4	10	24	40	60	80	100
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100	100
C_3^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	2.00	1.99	1.98	1.98	1.99	1.97	1.96
C_3^+ 产品分布, 重%							
C_3	0.72		0.78	0.88		0.92	0.85
C_6	0.84		1.02	0.99		1.11	1.00
C_7	1.85		2.08	1.99		2.11	2.24
C_8	63.12		62.51	61.30		62.80	60.89
C_9^+	33.47		33.61	34.84		33.06	35.02
C_8^-	0.00		0.00	0.00		0.00	0.00
TMP/DMH	2.1		2.0	1.9		1.8	1.9

实例5

按本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

将34.10克磷钼酸 ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 17H_2O$, 分析纯, 北京新华化学试剂厂出品) 和6.52克 Cs_2CO_3 (同实例1) 分别加水30毫升和70毫升配成两种溶液, 在强烈搅拌下将 Cs_2CO_3 溶液缓慢滴加到钼磷酸溶液中, 反应按式(II)进行(这里M为Cs, $x=2.5$)。



Cs_2CO_3 溶液滴加完毕后, 继续搅拌30分钟, 过滤并用20倍蒸馏水洗涤沉淀, 于50℃干燥24小时, 得产物 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将制备好的

$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 磨细, 压片成型, 然后破碎, 筛取20~40目的颗粒, 即得本发明提供方法所用催化剂。

采用10.0克 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (干基) 为催化剂, 用与实例1相同的反应装置、反应原料, 在反应温度136.0℃, 反应压力50.0大气压、烷烯摩尔比47.5和重量空速2.45小时⁻¹的条件下进行异丁烷与丁烯的烷基化反应, 反应条件和反应结果列于表8中。

表8

催化剂	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$				
反应温度, ℃	136.0				
反应压力, 大气压	50.0				
烷烯摩尔比	47.5				
重量空速, 小时 ⁻¹	2.45				
反应时间, 小时	4	16	24	48	56
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	1.97	1.96	1.98	1.99	1.96
C_5^+ 产品分布, 重%					
C_5	0.74		0.68	0.64	0.75
C_6	1.84		1.62	1.52	1.40
C_7	1.98		2.18	1.87	2.21
C_8	53.02		51.11	50.41	50.89
C_9^+	42.42		44.41	45.56	44.75
C_8^-	0.00		0.00	0.00	0.00
TMP/DMH	1.8		1.7	1.6	1.6

实例6

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取34.64克硅钨酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海试剂二厂出品) 和4.48克 Cs_2CO_3 (同实例1) 分别加水30毫升和50毫升配成溶液, 在强烈搅拌下将 Cs_2CO_3 溶液缓慢滴加到钨硅酸溶液中, 反应按式(III)进行(这里M为Cs, $x=2.5$)。



Cs_2CO_3 溶液滴加完毕后, 继续搅拌30分钟, 过滤, 用20倍蒸馏水洗涤沉淀, 于50℃干燥24小时, 得产物 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。将制备好的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 磨细、压片成型, 然后破碎, 筛取20~40目的颗粒, 得本发明提供的方法所用催化剂。

采用10.0克 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (干基) 为催化剂, 用与实例1相同的反应装置、反应原料, 在反应温度136.0℃, 反应压力50.0大气压、烷烯摩尔比47.7和重量空速2.44小时⁻¹的条件下进行异丁烷与丁烯的烷基化反应, 反应条件和反应结果列于表9中。

表9

催化剂	$C_{525}H_{15}SiW_{12}O_{40}$					
反应温度, $^{\circ}C$	136.0					
反应压力, 大气压	50.0					
烷烯摩尔比	47.7					
重量空速, $小时^{-1}$	2.44					
反应时间, 小时	4	12	24	48	56	74
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	1.92	1.90	1.88	1.91	1.87	1.85
C_5^+ 产品分布, 重%						
C_5	0.51		0.48	0.54	0.35	0.27
C_6	1.37		1.22	1.07	1.51	0.89
C_7	1.18		1.23	1.13	1.28	1.05
C_8	52.41		52.20	50.85	50.32	48.53
C_9^+	44.53		44.87	46.41	46.54	49.26
C_8^-	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
TMP/DMH	1.9		1.6	1.6	1.5	1.4

说明书附图

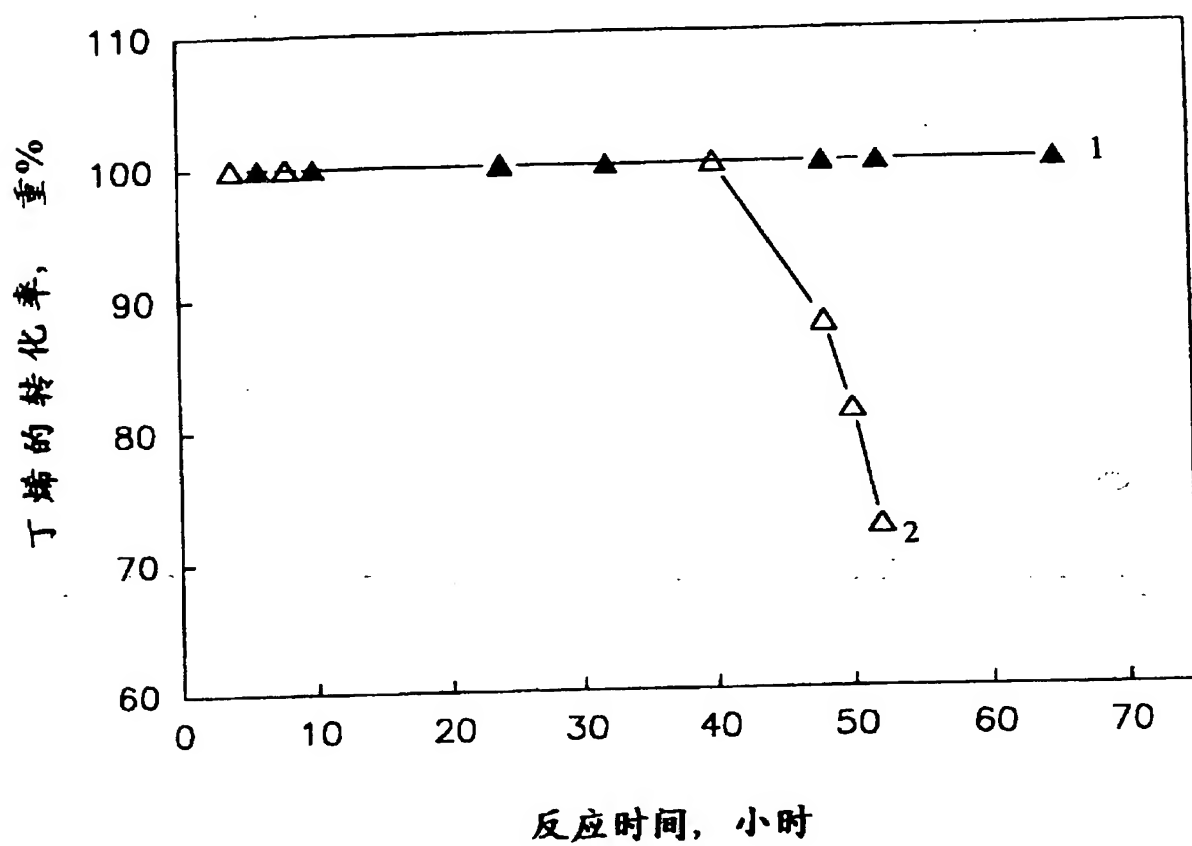


图 1.

Abstract of CN1184797

Under supercritical reaction condition, the isomeric paraffin hydrocarbon and olefine hydrocarbon contact with a catalyst with formula $M_xHk-mxYZ12O40.nH_2O$, in which M is selected from alkali metal, ammonium, alkali earth metal and one of Three A group metallic ion, Y is selected from phosphorus, silicon, germanium, arsenic atoms, Z is selected from tungsten, molybdenum atoms, K is 3 or 4, m is the valence of M ion, x is greater than zero to 4.0, mx is greater than zero and equal to or smaller than 4, n is a positive number between 0 to 10. The invented method is high in conversion rate and good in stability of catalyst activity.